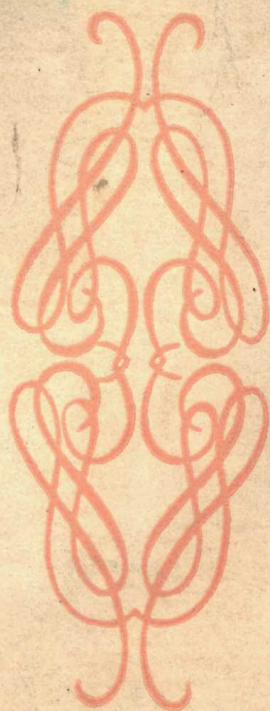


有机物剖析技术基础

洪少良 编

化学工业出版社



有机物剖析技术基础

洪少良 編

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了有机物剖析的各种分离和分析技术。内容主要包括有机混合物的各种分离技术,有机化合物结构鉴定用的光谱、波谱和质谱以及这些分离分析技术的联用。这些分析技术在有机物剖析和分析上的应用都有数个具体实例加以说明。

全书共十章。书后附录中列出了紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱和质谱分析中常用的重要图表和数据,可供查找。

本书适于实验室的分析检验人员和高等院校,科研单位有关专业人员使用,也可供高等院校有关专业师生参考。

有机物剖析技术基础

洪少良 编

责任编辑:王秀鸾

封面设计:季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $11^{1/4}$ 字数264千

1988年3月第1版 1988年3月北京第1次印刷

印 数 1—3,000

ISBN 7-5025-0073-1/TQ·36

定 价 2.40元

前 言

为了促进我国四个现代化建设，引进国内外先进科学技术是一条重要的途径。对国外新产品进行剖析，就是引进国外先进技术的重要来源之一，也是直接取得第一手国外先进技术资料的途径之一。有关国外新产品的组成配比资料一般是文献上，甚而专利上也很难找到的。所以从某种意义上说，剖析工作也是一种特殊形式的情报工作。可以毫不夸张地说：剖析工作是高速度发展我国材料工业、扩大材料应用的侦察兵。

时代在发展，生产在飞跃。各个企业要谋求生存和发展，一是要使产品质量稳步上升，二是要使产品品种不断更新换代，以适应市场竞争的需求。而发展新品种、新材料的多快好省的途径就需要剖析工作先行。

有机物的剖析技术和方法随着时代在前进和发展。随着近代分析技术的发展，剖析技术也随之不断地改进和提高。

1945年前，采用化学分析方法将测试样品燃烧，或与化学试剂反应，以确定化学元素或官能团。

50年代采用了色谱法，简化了混合物的分离程序，可用已知样品进行色谱层析对比鉴定，节省了测试时间与样品用量。同时又先后出现了红外光谱等各种仪器分析方法，应用这些仪器分析方法可以对大部分化合物（特别是有机化合物）进行原始状态分析，即非破坏性分析。此法同以前的破坏性化学分析相比，有很多优点：

- 1) 试样是在没有变化时测定的，取样容易，因此得到的

数据资料也是直接可靠的；

2) 一般来说，测定时间短，测定方法简便，操作技术较易掌握；

3) 一次测定所得到的有关结构信息数据多；

4) 分析样品用量较少，并且能够回收。

我们通过工作实践，认为色谱法（薄层色谱法、纸色谱、柱层析、气相色谱和高效液相色谱法）是行之有效的分离测试手段；并认为光谱法（紫外光谱和红外光谱）、核磁共振波谱法以及质谱等各种仪器分析技术在有机物制品的剖析及有机化合物的结构鉴定方面也是非常重要的测试方法。但是这些仪器分析技术各有特长与不足，因而遇到复杂的剖析课题，往往需要联合使用这些仪器分析技术，取长补短，综合分析。甚而还需要一些化学反应等化学分析技术协助分析。但是有些剖析课题比较简单，只需要一、二种仪器分析手段，就能解决，也不见得一味求大、求全。

本书列举了众多的剖析实例，叙述各种分析技术在有机物剖析方面的应用。仅从有机物剖析角度，简要地叙述这些分析技术的基本知识、方法的特点及其在剖析上应用的范围，每种分析技术都列举一些剖析实例或分析应用例，使读者能够通过这些具体实例来形象地理解、体会这些分析技术的特点和用途。初搞剖析工作的读者还可以从中学习剖析和分析技术和方法，作为入门的参考书；娴熟此道者也可用作工作参考。本书也适宜于高等院校有关分析专业的教学和科研用。如果读者还需要深入地学习某种分析技术，请参看有关的专著和文献。

本书附录列举了各类有机化合物的红外光谱、核磁共振氢谱和 ^{13}C 谱以及质谱的常用图表，以供读者分析这些仪器谱图参考。

北京化工学院柯以侃老师对本书的编写工作给以热情鼓励和支持，并对本书提出不少宝贵意见。中国科学院吕学兰同志对一些剖析实例提供了高分辨质谱测试数据。谨此一并致谢。

由于编者学识浅薄，业务水平所限，本书谬误之处必有不少，恳请读者批评指正。

洪少良

1985年1月

目 录

前言

第一章 剖析工作的一般步骤	1
一、对样品的了解和调查	1
二、初步检验	3
(一) 观察物理状态	3
(二) 颜色的审察	4
(三) 气味的审察	4
(四) 测定物理常数	5
(五) 燃烧试验	7
(六) 元素定性分析	8
(七) 红外光谱的初步检验	14
实例1-1 脱模剂的剖析	15
实例1-2 食品用塑料托盘的剖析	16
三、混合物中各组分的分离和纯化	18
四、各个组分的分析和鉴定	18
五、各个组分的定量测定	19
第二章 有机混合物的分离技术	20
第一节 混合物分离法的原理	20
一、根据各物质的不同化学性质进行分离	21
二、根据各物质在水溶液里挥发性的差异进行分离	21
三、根据各物质的物理性质进行分离	22
第二节 理化分离法	23
一、溶剂萃取法	23
实例2-1 扩散剂的剖析	23

二、溶解沉淀法	25
三、蒸馏法	25
实例2-2 变色壁灯溶液的剖析	26
四、制备衍生物法	26
五、其它方法	27
第三章 色谱法在剖析中的应用	30
第一节 纸色谱法在剖析中的应用	30
实例3-1 涤纶短纤维油剂的剖析	30
第二节 薄层色谱法在剖析中的应用	34
一、薄层色谱的特点和分离方法	34
二、薄层色谱法应用的实例	36
实例3-2 聚氯乙烯制品中增塑剂混合物的分离和鉴定	36
实例3-3 服用苯巴比妥中毒致死十年后, 开棺检验	38
三、薄层色谱扫描仪的应用	39
实例3-4 22种农药残留物分离和鉴定方法	40
第三节 柱层析法在剖析中的应用	42
一、特点和应用	42
二、柱层析分离法应用例	45
实例3-5 液化煤各类化合物的分离	45
第四节 气相色谱法在剖析中的应用	48
一、简单原理和特点	48
二、气相色谱定性分析鉴定应用例	50
实例3-6 临床治疗中紧急药物分析	50
实例3-7 薰衣草油成分分析	53
实例3-8 柴油机排出的烟灰分离和鉴定	54
第五节 裂解气相色谱法在剖析中的应用	56
一、简单原理和特点	56
二、裂解气相色谱应用例	57
实例3-9 高分子品呈色剂的剖析	57
实例3-10 尼龙6/66共聚物的分析	62

实例3-11 改性聚苯醚的分析	64
第六节 高效液相色谱法在剖析中的应用	65
一、简单原理和特点	65
二、高效液相色谱的应用例	68
实例3-12 中药五味子有效成分纯度的检验	68
实例3-13 农药异戊腈菊酯的光学异构体的分离	68
实例3-14 黄曲霉毒素的高效液相色谱分析	69
第四章 红外光谱在剖析中的应用	72
第一节 基本知识和取样技术	72
一、基本知识	73
二、红外光谱的样品制样法	74
第二节 红外光谱解析法和应用	79
一、官能团定性分析	79
实例4-1 有毒烟雾的分析	80
实例4-2 分析一级盐酸发黄的原因	81
二、未知化合物结构的辨认	82
三、未知化合物结构的分析和鉴定	84
实例4-3 氮肥增效剂结构的鉴定	87
第三节 结合化学反应的红外光谱分析	89
一、制备衍生物	89
实例4-4 二胺的结构鉴定	90
二、裂解试验	93
实例4-5 芳香聚酰胺纤维的剖析	98
实例4-6 皮鞋粘合剂的剖析	101
第四节 红外标准谱图及其检索	106
一、红外光谱图集	106
二、红外光谱图的检索	110
第五节 红外光谱的近代测试技术	114
一、傅立叶变换红外光谱仪特点和应用	114
二、红外光谱的电子计算机差谱技术的应用	118

实例4-7 润滑油中添加剂的鉴定	120
实例4-8 天然和合成食品的对比研究	123
三、红外反射光谱法应用	124
实例4-9 包装薄膜的剖析	125
实例4-10 意大利战地手术巾涂层的剖析	127
实例4-11 咖啡袋内壁涂层的鉴定	129
第五章 激光拉曼光谱在剖析中的应用	130
第一节 基本知识和特点	130
第二节 激光拉曼光谱的谱图解析	135
第三节 应用举例	138
一、甾体骨架的确定	138
二、有机化合物化学结构的鉴定例	141
实例5-1 塑料工业中未知单体的鉴定	142
实例5-2 氯化化合物的鉴定	143
三、蛇毒的研究	145
第六章 紫外光谱在剖析中的应用	147
第一节 基本知识	147
一、紫外光谱的来源	147
二、紫外光谱吸收谱带的类别	149
第二节 紫外光谱的解析和某些计算公式	151
一、链状共轭二烯	151
二、环状共轭二烯	152
三、 α,β -不饱和酮和醛吸收带(K带)波长计算公式	154
四、 α,β -不饱和羧酸及酯类吸收带波长 $\lambda_{\max}$ 值的计算方法	156
第三节 紫外光谱的应用	157
一、鉴定发色官能团	157
二、有机化合物骨架的推测	159
实例6-1 止痛注射液的剖析	160
三、构型和构象的测定	162
四、定量测定	162

实例6-2 果蔬中葡萄糖、果糖、蔗糖和淀粉的定量测定	162
五、二阶导数光谱的应用例	164
实例6-3 脱脂奶粉和可可饮料的定量测定	164
第四节 紫外光谱的解析技术	166
一、乙酰化位移的应用	166
二、溶液pH值的影响	167
三、示差光谱技术的应用	170
实例6-4 除虫菊酯结构的鉴定	170
实例6-5 利血平结构的鉴定	173
四、脂环化合物骨架决定法	175
五、标准光谱的使用	175
第七章 核磁共振波谱法在剖析中的应用	177
第一节 基本知识	177
一、特点	177
二、基本原理	181
第二节 ^1H 核磁共振波谱	184
一、分析数据	184
实例7-1 甲基叔丁醚的异产品分析	188
实例7-2 氯乙烯共聚物中醚组分的测定	190
实例7-3 西德润湿剂的结构测定	192
实例7-4 水域中油污染处理剂的剖析	196
二、化学位移的经验计算公式	199
三、核磁共振谱图解析	203
四、核磁共振的几种特殊技术	216
实例7-5 柠檬醛 α , β 空间异构体的区别	220
实例7-6 芸香科枳属植物枳提取物的结构测定	222
实例7-7 雄甾烷-2 β -醇的结构研究	225
第三节 ^{13}C 核磁共振波谱	227
一、特点	227

二、分析数据	229
实例7-8 2-甲基-2-羟基丁酸结构的确定	232
三、 ^{13}C 核磁共振谱图集	236
第八章 质谱法在剖析中的应用	237
第一节 质谱分析法的特点和用途	237
第二节 质谱分析数据和解析程序	238
一、分子离子峰	238
二、碎片离子峰	245
三、亚稳态离子峰	246
四、同位素离子峰	246
五、质谱解析程序	247
第三节 气相色谱—质谱联用的特点及其剖析实例	251
实例8-1 Bell胡椒的芳香	252
实例8-2 大蒜油有效成分的分析	254
实例8-3 白兰花头香的化学成分的研究	260
实例8-4 棉红铃虫性信息素的分析	261
第九章 有机化合物的综合分析	265
第一节 有机化合物综合分析的方法	265
一、综合分析的一般步骤	265
二、分子式的确定方法	267
三、分子中不饱和度的计算方法	269
四、分子结构式的推断	270
第二节 有机化合物综合分析的实例	274
实例9-1 香料—丁香酚的结构鉴定	274
实例9-2 合成香料中间体的结构鉴定	279
实例9-3 环酮类未知化合物的结构鉴定	284
第十章 剖析实例	291
实例10-1 增感染料的剖析	291
实例10-2 光散射助剂的剖析	300
实例10-3 天然植物—氧杂蒽酮类型酸的结构研究	307

实例10-4 高山金链花异黄酮的结构研究	315
实例10-5 黄呈色剂的剖析	322
参考文献	337
附录	341
一、各类化合物的红外光谱和核磁共振波谱综合数据表	341
附表1-1 含C、H、O的化合物	341
附表1-2 含N杂原子的化合物	345
附表1-3 含卤素、硫、磷杂原子的各类化合物	346
二、红外光谱的常用图表	348
附表2-1 烷烃基团的特征红外吸收频率	348
附表2-2 烯烃的特征红外吸收频率	349
附表2-3 芳香族化合物C—H基的特征红外吸收频率	350
三、核磁共振波谱常用图表	351
附表3-1 C—H的质子化学位移	351
附表3-2 O—H、N—H、S—H的质子化学位移	352
附表3-3 自旋—自旋偶合常数 J_{ab} (Hz)	352
附表3-4 ^{13}C 化学位移图	354
四、质谱常用图表	354
附表4-1 常见碎片离子	354
附表4-2 从分子离子脱去的常见碎片	358

第一章 剖析工作的一般步骤

剖析工作初学者往往拿到一种欲剖析样品，感觉到不知从何下手。为此，我们介绍一种剖析工作的一般步骤。

有机物的剖析目前还没有一套系统的、普遍适用的步骤和方法可以遵循，但也不是完全没有适用的一般步骤，可供初学者工作参考。

在有机物剖析工作中，如果我们能详细了解剖析样品的来源、用途、固有特性、使用特性和可能的结构组分，往往能够大大缩小我们剖析的范围，省去一些不必要的实验工作。对样品的外观进行认真的观察，再用一些简单方法进行初步检验，又可以进一步缩小剖析的范围，甚至可以确定某些组分。但是对一些复杂组分的未知物样品，就必须采取不同的分离方法，将样品中的各个组分分离开，再用各种分析仪器来鉴定各个组分的化学结构。再将这些步骤详述如下。

一、对样品的了解和调查

对剖析的样品进行情况的了解和调查，这是剖析工作的第一步。有些剖析工作者往往忽略了这第一步，拿到欲剖析样品，不问其来龙去脉，埋头做实验，容易造成事倍功半的情况。因此，必须重视对剖析样品的了解和调查工作。此外，对欲剖析样品来源和用途的深入了解，也是对该项剖析任务的工作意义的了解，增强了工作信心和动力，有利于加速剖析工作的进展。

剖析工作的对象和目标大致来自于三个方面：一是国内外

新产品；二是天然产物；三是产品生产过程中出现的剖析工作课题。

我们研究国外新产品，就是为了填补国内空白，“洋为中用”，其工作意义和价值不言而喻。

天然产物尤其是中草药对人类疾病治疗有着特殊的神奇疗效，而中草药的有效组分至今尚有大量部分，人类还不十分清楚，有待于我们查明、剖析、鉴定，以便能够进行人工合成，为人类造福谋利。

产品生产过程中出现的剖析课题也不少。各种化工产品、医药品等各种制品在研制和生产过程中都会出现各种各样的化合物结构测定问题。尤其是新产品研制过程中遇到的有关产品质量，中间体或杂质是什么样的物质，生产过程中出现的副产品又是什么样的物质。这些一系列结构测定问题都必须设法搞清楚，才能有利于产品质量的稳步提高，副产品的综合利用，并能够做到变废为宝，治理污染，保护环境。上述的结构测定问题都属于剖析工作范畴内。

对剖析样品的调查和了解，不仅限于剖析任务、意义和价值的了解，还有更重要的方面。对剖析样品的调查和了解会缩小剖析范围，节省一些不必要的实验工作，并为剖析实验工作提供某些启示和线索，缩短剖析工作时间，收到事半功倍的效果。

接到剖析课题后，首先我们要了解样品的来源和用途，样品的固有特性、使用特性以及可能的组分。

欲剖析样品如果是民用或销售量较大的材料和制品，一般来说，都是一些价廉通用的化工原料。而应用在军事上，或特殊用途的新材料，可能使用一些比较特殊或新发展的高分子材料或其它有机物制品。

不同的用途则要求不同的材料，例如应用于低摩擦的材料

可能是尼龙、聚甲醛、聚乙烯等类高分子材料；要承受重力与压力，加热不变形的材料，大都是交联结构的树脂。

如果剖析一些特殊用途的有机物制品，最好能查阅有关资料。设法了解该样品的使用特性和用途以及可能的结构组分等等，尽可能地取得更多的知识。

如果欲剖析样品来自于某种化工产品生产过程，剖析工作者首先要了解该产品生产流程、反应方程式、欲剖析的样品来源以及可能有的组分结构。这些情况和资料，尽可能详细了解和调查，有助于我们进一步通过实验来考查。

举一项实例说明对样品的了解和调查的重要性。

1983年曾剖析一种进口尼龙拉锁。进口尼龙拉锁机械强度、耐磨、耐热寿命等各项性能均高于目前国产尼龙拉锁产品，而国产尼龙拉锁的材质是尼龙6。详细了解样品的来源、用途、固有特性和使用特性后，我们就设想，进口尼龙拉锁可能还是通用的聚酰胺类高分子。之后，就进行剖析实验工作。

试用甲酸浸泡尼龙拉锁，发现样品能够溶解于甲酸，配制成溶液后，再制成高分子薄膜。用红外光谱仪测试该高分子薄膜，对所得的红外光谱图进行分析，发现该拉锁果然是聚酰胺类高分子。我们再仔细地将未知样的红外光谱图同各种聚酰胺类高分子的标准红外光谱图对照比较，发现进口尼龙拉锁的红外光谱图与尼龙66的红外标准谱图完全相同。从而初步确定进口尼龙拉锁材质是尼龙66。

最后，查阅有关文献资料，据资料介绍尼龙66制品的机械物理性能均优于尼龙6制品。因而肯定了进口尼龙拉锁的材质结构，为国产尼龙拉锁提高质量，指明了方向。

二、初步检验

(一) 观察物理状态

首先观察欲分析样品是固体还是液体。试样是液体状态时，注意观察其中是否有固体悬浮或有互不相溶的其他液相存在。

试样是固体状态，我们还能够从外观上，大致判断样品是高分子制品，还是一般的固体样品。一般的固体又分为粉末状、结晶状、块状等。在显微镜或放大镜下观察固体形状，察看样品中是否有两种或数种不同形状的晶体存在。这样，可以初步判断样品的纯度。

(二) 颜色的审察

大多数有机化合物，当样品纯时，本身是无色的。但是有些化合物搁置后，见光或接触空气氧化生成少量的有色杂质。例如芳香胺和酚，特别是多官能团的胺和酚，一般呈现黄到褐色。分析鉴定时，不必彻底精制。

如果纯化合物具有颜色，该化合物必然含有生色基团。例如硝基、亚硝基或偶氮化合物或是醌类化合物等，或者具有一种四个以上双键的共轭体系。

有些化合物在光照时，会发生荧光。例如荧光增白剂即使量少，也因其发生荧光而察觉出。

有时候，有颜色的化合物，其颜色会掩盖其他无色化合物组分的存在。因此，在剖析时，必须先分离这些化合物组分，才能各自分析鉴定。

(三) 气味的审察

有些有机化合物具有特征性气味。如能熟悉这些特征性气味，该气味常使我们识别出该化合物来。但是，由于气味常常不能用准确的词汇来描述，初学者最好通过嗅感实践，记住某些常用化合物的气味。

表1-1列举了一些有特殊气味的化合物类型^[44]。检验 试样